

RARE EARTHS-IRON-NITROGEN PERMANENT MAGNET MATERIAL

Publication number: CN1059230

Publication date: 1992-03-04

Inventor: YINGCHANG YANG (CN);
XIAODONG ZHANG (CN)

Applicant: UNIV BEIJING (CN)

Classification:

- international: **H01F1/053; H01F41/02;**
H01F1/032; H01F41/02; (IPC1-7):
H01F1/053; H01F41/02

- european:

Application number: CN19901009166 19901116

Priority number(s): CN19901009166 19901116

Report a data error here

Abstract of CN1059230

The present invention provides a kind of high curie temp. high magnetization, high monoaxis magnetic crystalline anisotropic rare earths-ferro-nitride permanent magnetic alloy made by nitrogen hot processing, the base of alloy is $R_2Fe_{17}Nx$, $R(TiFe)_{12}Nz$, $R(VFe)_{12}Nz$. The process can also improve the magnetic properties of rare earths-ferric alloy. The new material can be widely used in electric appliances, motors and electronic instruments owing to its wide temp. range and low cost.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1059230A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90109166.9

[51] Int.Cl⁶
H01F 1/053

[43] 公开日 1992年3月4日

[22] 申请日 90.11.16
[71] 申请人 北京大学
地址 100081 北京市海淀区中关村
[72] 发明人 杨应昌 张晓东

[74] 专利代理机构 北京大学专利事务所
代理人 陈英章

H01F 41/02

说明书页数: 4 附图页数:

[54] 发明名称 新型稀土-铁-氮永磁材料

[57] 摘要

本发明通过氮气热处理工艺制造以 $R_2Fe_{17}N_z$, $R(TiFe)_{12}N_z$, $R(VFe)_{12}N_z$ 等合金为基的高居里温度、高饱和磁化强度、高单轴磁晶各向异性的稀土-铁-氮新型永磁合金。亦可用此种工艺改善其它以稀土-铁为基的合金的磁性。所发明的新材料可广泛应用于电器、电机及电子仪器中。因其温度适用范围广、成本低, 将很有竞争能力。

<43>

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种新型永磁材料, 其特征是含有稀土-铁-氮元素的永磁合金 $R_2Fe_{17}Nx$ 、 $R_2Fe_{14}BNy$ 和 $R(Fe, M)_{12}Nz$, 其中:

- (1) R为稀土元素;
- (2) M为稳定 $ThMn_{12}$ 结构的第三元素;
- (3) $x \approx 2-3$, $y, z \approx 1$ 。

2. 按照权利要求1所述的稀土-铁-氮永磁材料, 其中 $R(Fe, M)_{12}Nz$ 合金的特征是:

- (1) 当 $R = Nd, Tb, Ho$; $M = Ti, V, Mo, Nb, W, Si, Ga, Al, Mn$ 时为新型永磁合金 $NdTiFe_{11}N$ 或 $NdV_2Fe_{10}N$;
- (2) 当 Nd 部分地用 Tb 代换; Ti、V 混合配比或掺杂微量的 Mo、Nb、W、Ga、Si、Al; Fe 用适量 Co 代换, 即为新型永磁合金 $(NdTb)(Ti, NbAl, Fe)_{12}N$ 或 $(NdTb)(Ti, V, Co, Fe)_{12}N$ 。

3. 按照权利要求1所述的稀土-铁-氮永磁材料, 其中 $R_2Fe_{17}Nx$ 合金的特征是:

- (1) $R = Sm$ 时, 为新型永磁合金;
- (2) Fe 部分地被 Ga、Al、Zr、Mn、Co、Cu 替换, 为新型永磁合金 $Sm_2(Fe, Ga, Zr, Co)_{17}Nx$ 。

4. 按照权利要求1所述的稀土-铁-氮永磁材料, 其中

$R_2Fe_{14}BNy$ 合金的特征是:

- (1) $R = Nd$, 为高居里温度的 Nd-Fe-B 型永磁材料;
- (2) Tb、Dy 部分代换 Nd, 用 Nb、Al、Cu、Ga、Co 部分代替 Fe 为新型永磁材料 $(NdDy)_2(FeNbAl)_{14}BNy$ 或 $(Nd, Dy)_2(FeCoNbGa)_{14}BNy$ 。

5. 一种新型稀土-铁-氮永磁材料和磁体的制造工艺方法, 其

特征是采用了氮气热处理工艺和复合磁体工艺。

6. 按照权利要求 5 所述的稀土-铁-氮永磁材料的制造工艺, 其氮气热处理工艺特征是:

- (1) 氮气的纯度 99.9%;
- (2) 热处理温度 350℃—600℃;
- (3) 热处理时间 0.5—4 小时;
- (4) 氮气压力为 1 个大气压;
- (5) 样品的颗粒度在 10—100 μ 之间。

7. 按照权利要求 5 所述的稀土-铁-氮永磁磁体的制造工艺, 其复合磁体工艺的特征是:

- (1) 用重量比为 10wt%—50wt% 的锌粉、锡粉或铝粉与永磁合金粉末均匀混合;
- (2) 在 100—300 MPa 压力下成型;
- (3) 在 400℃—500℃ 温度下热处理;
- (4) 在磁场中取向, 制成各向异性的复合磁体。

8. 按照权利要求 5 至 7 所述的稀土-铁-氮永磁材料和磁体的制造工艺, 其特征是可先采用机械合金化或快淬方法, 制出 R-Fe 纳米微晶粉末, 然后在氮气中热处理制成 R-Fe-N 纳米微晶粉末, 再用橡胶或树脂粘接或直接压型制成各向异性的永磁体。

9. 按照权利要求 1 所述的稀土-铁-氮永磁材料, 亦可采用合金熔炼的工艺来制备, 其特征是利用合金组元中相应的氮合金或与氮形成的化合物作为原料来配制而后进行熔炼。

说明书

新型稀土—铁—氮永磁材料

该发明属于磁性材料领域。

现有的稀土永磁材料已发展了三代。第一、第二代是以 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 为基的稀土—钴永磁合金。其主要成份是钴，但钴资源紧缺、成本昂贵，自 1983 年底以来，发展起以铁为主要成份的第三代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体，但 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 居里温度不高，温度稳定性差，需要改善其性能或发展新型稀土—铁永磁材料。该发明即为一种新型稀土—铁—氮 (R-Fe-N) 永磁材料系列。

本发明的技术要点如下：

1. 以稀土—铁为基的合金，如 R_2Fe_{17} ， $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ ，其中 $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Mn}$ 等，研成粉末，颗粒度在 $10-100 \mu$ 之间，在氮气中进行热处理。处理温度在 $350^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ 之间，保温时间 $0.5-4$ 小时，气压约为 1 个大气压。经此处理后，氮原子可进入到 R-Fe 合金的结构中，形成相应的 R-Fe-N 合金。如 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ， $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BN}_y$ 和 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_z$ 等，其中 R 为稀土元素，M 为稳定 ThMn_{12} 结构的第三元素， $x \approx 2-3$ ， $y, z \approx 1$ (x, y, z 的数值是依不同的结构而异的)。中子衍射研究表明，氮原子进入上述诸晶体的间隙位置，表 1 举例列出上述典型的 R-Fe-N 合金的晶体结构及晶格常数。

表 1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ ， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BN}$ 和 $\text{NdTiFe}_{11}\text{N}$ 的晶体结构和晶格常数

合金	晶体结构	a (nm)	c (nm)
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$	菱方 $\text{R}\bar{3}\text{m}$	0.8728	1.2657
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BN}$	四方 $\text{P}4_2/\text{mnm}$	0.8851	1.2253
$\text{NdTiFe}_{11}\text{N}$	四方 $\text{I}4/\text{mmm}$	0.8701	0.4844

上述的 $R(Fe, M)_{12}Nz$ 合金, 其特点是当 $R = Nd, Tb, Ho$ 等, $M = Ti, V, Mo, Nb, W, Si, Ga, Al, Mn$ 时, 为新型的永磁合金, 如 $NdTiFe_{11}Nz$, $NdV_2Fe_{10}Nz$ 等, 为了进一步提高矫顽力, 饱和磁化强度和居里温度 Nd 可部分地用 Tb 等高磁晶各向异性的重稀土元素代换, Ti, V 可混合配比, 或者掺杂微量的 Mo, Nb, W, Ga, Si, Al 等, Fe 可用适量的 Co 代换, 如 $(NdTb)(Ti, Nb, Al, Fe)_{12}Nz$, $(Nd, Tb)(Ti, V, Co, Fe)_{12}Nz$ 等。

上述的合金 $R_2Fe_{17}Nx$, 其中 $R = Sm$ 时, 为新型的永磁合金。为了进一步提高矫顽力, 饱和磁化强度和居里温度, Fe 可部分地被 Ga, Al, Zr, Mn, Co, Cu 替换, 如 $Sm_2(Fe, Ga, Zr, Co)_{17}Nx$ 。

上述的合金 $R_2Fe_{14}BNy$, 其中当 $R = Nd$ 时, 为高居里温度的 $Nd-Fe-B$ 型永磁材料, 为进一步提高矫顽力和居里温度, 可以用 Tb, Dy 部分代换 Nd , 用 Nb, Al, Cu, Ga, Co 部分代换 Fe 如 $(NdDy)_2(FeNbAl)_{14}BNy$ 和 $(NdDy)_2(FeCoNbGa)_{14}BNy$ 。

2. 在 1 中所述新型稀土—铁—氮永磁材料, 即采用了在氮气气氛下的热处理工艺, 使之吸氮后居里温度升高、饱和磁化强度增加, 同时磁晶各向异性发生重大变化。因此氮气热处理工艺, 既可以作为改善磁体磁性的一种方法, 如 $Nd_2Fe_{14}B$ 吸氮以后, 居里温度从 585K 升至 640K; 又是制造高居里温度新型稀土—铁永磁材料的一种手段, 如 Sm_2Fe_{17} 和 $R(Fe, M)_{12}$, 其中 R 为 Nd, Tb, Ho 等, 吸氮以后不仅居里温度升高、居里温度 T_c 皆在 700K 以上, 而且 C 轴成为易磁化方向, 室温下具有强各向异性场, 特别是 $Sm_2Fe_{17}Nx$ 和 $Nd(TiFe)_{12}Nz$ 具有高饱和磁化强度, 可制成高矫顽力, 高磁能积磁体, 最大磁能积的理论值分别是 55MGOe 和 60MGOe, 表 2 列出 $Sm_2Fe_{17}N_2$ 和 $NdTiFe_{11}N$ 的基本磁性。

表2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ 和 $\text{NdTiFe}_{11}\text{N}$ 的饱和磁化强度 σ_s 、居里温度 T_c 、各向异性场 H_A 和易磁化方向

合 金	σ_s (emu/g)		T_c (K)	H_A (特斯拉)		易磁化方向
	1.5K	293K		1.5K	293K	
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$	148.72	137.56	747	17.0	12.0	C-轴
$\text{NdTiFe}_{11}\text{N}$	158.80	145.35	740	11.5	8.0	C-轴

上面所述的氮气热处理工艺的条件为：氮气的纯度为99.9%以上；热处理温度为350—600℃；热处理的时间为0.5—4小时；氮气压力为1个大气压；样品的颗粒度在10—100 μ 之间，即在上述条件下的工艺过程，制成R-Fe-N永磁材料。

若进一步将永磁材料R-Fe-N合金粉末制成永磁磁体，该发明采用了复合磁体工艺，其方法是用重量比为10wt%—50wt%的锌粉、锡粉或铝粉与永磁合金粉末均匀混合，然后在100—300MPa的压力下在磁场中成型，再在400℃—500℃温度下热处理，即制成各向异性的复合磁体。

亦可先采用机械合金化方法和快淬方法，制出R-Fe纳米微晶粉末，然后在氮气中热处理，形成R-Fe-N纳米微晶粉末，该粉末可以直接采用橡胶或树脂粘接或直接压型制成各向同性的永磁体。

此外，上述的稀土-铁-氮永磁材料，亦可采用合金熔炼的工艺来制备，其特点是利用合金组元中相应的氮合金或与氮形成的化合物作为原料配制而后进行熔炼。

本发明的优点在于R-Fe-N合金有很高的居里温度(700K以上)，因此制成的永磁体可在较高温度下使用，克服了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的缺点。另外， $\text{Nd}(\text{TiFe})_{12}\text{N}_2$ 合金制成的永磁体，因为可以不使用价格昂贵和稀有的钐(Sm)金属，从而成本低，有利于市场竞争。

实施例

电弧炉或感应炉熔炼 $\text{Nd}(\text{TiFe})_{12}$ 合金。

把合金磨粉，颗粒度约 30μ ，放入钼皿。置钼皿于石英管中，进行热处理。热处理温度为 480°C 。石英管内注入流通的高纯氮气，压力为一个大气压。保温 2 小时，然后从炉中取出石英管，用水冷却石英管。制成 $\text{Nd}(\text{TiFe})_{12}\text{N}_z$ 合金， $z \approx 1$ 。此合金居里温度为 740K 。C 轴为易磁化方向，室温各向异性场 8 特斯拉，饱和磁化强度 $4\pi\text{Ms}$ 在温度为 1.5K 和 300K 时分别为 14759 高斯和 13509 高斯。

上面制成的 $\text{Nd}(\text{TiFe})_{12}\text{N}_z$ 合金粉末，进一步研磨到颗粒度为 3μ ，然后与 15wt% 的锌粉均匀混合，高压压型，再在 400°C 的温度下热处理，即制成复合磁体。